

PCT/JP03/11045

29.08.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   7 月 1 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 9 6 9 4 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 1 9 6 9 4 6 ]

出   願   人            旭有機材工業株式会社  
Applicant(s):

REC'D 17 OCT 2003

WIPO

PCT

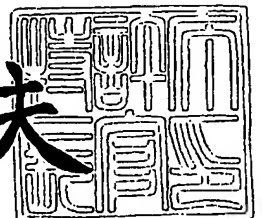
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

2 0 0 3 年 1 0 月   3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 1 6 7 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 15-A-9

【提出日】 平成15年 7月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 8/00

【発明の名称】 フェノールノボラック樹脂の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津26番地の4 旭  
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 稲富 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津26番地の4 旭  
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 篠原 寛文

【特許出願人】

【識別番号】 000117102

【氏名又は名称】 旭有機材工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェノールノボラック樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パラ位に炭素数 3～18 の炭化水素基を有するパラ置換フェノール類と、パラ置換フェノール類 1 モルに対して 0.61 モル以上のアルデヒド類とを、パラ置換フェノール類 100 質量部に対し 5 質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性含酸素有機溶媒との存在下で不均一系反応させる工程を有することを特徴とするフェノールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項 2】 前記不均一系反応を 0.03～1.50 MPa の加圧下で行うことを特徴とする請求項 1 に記載のフェノールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項 3】 反応補助溶媒が、アルコール類、多価アルコール系エーテル、環状エーテル類、多価アルコール系エステル、ケトン類、スルホキシド類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフェノールノボラック樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、未反応フェノール類が少ないパラ置換フェノールノボラック樹脂を高収率で製造することができるフェノールノボラック樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来のパラ置換フェノールノボラック樹脂を製造するには、一般に酸触媒の存在下において酸化物生成防止のため不活性ガスを流入しながら、パラ置換フェノール類とアルデヒド類との均一縮合反応を行った後、減圧濃縮による低分子量成分の低減化及び脱水が行われることによって製造されている。

【0003】

このようにして製造されたパラ置換フェノールノボラック樹脂は、比較的良好な電気特性を有し、しかも耐熱性等にも優れていることから、例えば優れた電気

特性が要求される電気・電子材料や半導体封止材等に用いられるエポキシ樹脂製造用ベースレジンもしくはエポキシ樹脂用硬化剤として使用されている（特許文献1、特許文献2）。

#### 【0004】

一般的に前記低分子量成分の低減化方法として、例えば縮合反応終了後のノボラック系縮合物を170～200℃で濃縮する際に不活性ガスや水蒸気を吹き込んで低分子量成分を除去する方法が提案されている（特許文献3）。しかし、この方法によれば、低分子量成分の低減効果は確かではあるが、低分子量成分除去による樹脂の収率が低下する問題がある。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開2000-169537号公報

##### 【特許文献2】

特開2002-226557号公報

##### 【特許文献3】

特公平7-91352号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、未反応モノマーによる環境汚染及び樹脂硬化物の架橋密度の低下などのおそれがない、パラ置換フェノールノボラック樹脂（以下、単に「フェノールノボラック樹脂」または「ノボラック樹脂」と言う場合がある）を高収率に製造する方法を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を克服するために鋭意研究した結果、リン酸類と、特定の有機溶媒を含む相分離状態下（不均一系）でパラ置換フェノール類とアルデヒド類とを縮合反応させることにより、未反応モノマーを低減して高収率でフェノールノボラック樹脂を製造できることを見出し、この知見をもとにしてさらに研究を重ね本発明を完成するに至った。

## 【0008】

すなわち、本発明のフェノールノボラック樹脂の製造方法は、パラ位に炭素数 3～18 の炭化水素基を有するオルソ置換フェノール類と、パラ置換フェノール類 1 モルに対して 0.61 モル以上のアルデヒド類とを、パラ置換フェノール類 100 質量部に対し 5 質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性含酸素有機溶媒との存在下で不均一系反応させる工程を有することを特徴とする。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

パラ置換フェノール類（以下、単に「フェノール類」と言う場合がある）は、パラ位に炭素数 3～18 の炭化水素基を有するフェノール類であり、例えば 4-プロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-sec-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、4-ノニルフェノール、4-ナフチルフェノール、4-ドデシルフェノール、4-オクタデシルフェノールなどが挙げられる。特にエポキシ樹脂分野では 4-フェニルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-シクロヘキシルフェノールが好適に用いられている。

## 【0010】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、パラアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどが挙げられる。中でも反応速度の観点から、特にパラホルムアルデヒドが用いられる。

## 【0011】

これらの反応原料はいずれも例示に限定はされず、また、それぞれ、単独で又は 2 種以上を併用しても良い。

## 【0012】

フェノール類 (P) とアルデヒド類 (F) との配合比 (F/P) は、モル基準 0.61 以上、好ましくは 0.70～3.0、より好ましくは 0.75～0.90 である。配合比 (F/P) が 0.61 未満では縮合終了時で未反応モノマーが残存して収率が低下する可能性がある。また、3.0 を超えると未反応のアルデ

ヒド類が大量に残存してコストアップにつながる可能性がある。

#### 【0013】

反応触媒として用いられるリン酸類はフェノール類とアルデヒド類との相分離反応（不均一系反応）の場を形成する重要な役割を果たすものであり、このようなリン酸類の例としては、例えばメタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸等のポリリン酸、無水リン酸及びこれらの混合物などが挙げられるが、低コストで入手しやすいオルトリン酸水溶液、例えば75質量%リン酸、89質量%リン酸等が一般に挙げられる。

#### 【0014】

リン酸類の配合量は、フェノール類100質量部に対して5質量部以上であり、また、その上限量は特に限定されるものではないが、反応容積効率、安全性、相分離効果（未反応モノマー低減）などを勘案すると、好ましくは10～200質量部、より好ましくは50～100質量部である。配合量が5質量部未満では、未反応モノマーが低減せずに収率が低下する。なお、70質量部以上のリン酸類を使用する場合には、反応系への分割投入により、反応初期の発熱を抑えて安全性を確保することが望ましい。

#### 【0015】

反応補助溶媒としての非反応性含酸素有機溶媒は、相分離反応の促進に極めて重要な役割を果たす。反応補助溶媒としては、アルコール類、多価アルコール系エーテル、環状エーテル類、多価アルコール系エステル、ケトン類、スルホキシド類からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

#### 【0016】

アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の一価アルコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の二価アルコール、グリセリン等の三価アルコールが挙げられる。

#### 【0017】

多価アルコール系エーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル類が挙げられる。

#### 【0018】

環状エーテル類としては、例えば、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等が挙げられ、多価アルコール系エステルとしては、例えば、エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル類等が挙げられ、ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、スルホキシド類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等が挙げられる。

#### 【0019】

これらの中でも、エチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、1, 4-ジオキサンなどが特に好ましい。

#### 【0020】

反応補助溶媒は、上記の例示に限定されず、上記の特質を有しかつ反応時に液体を呈するものであれば固体でも使用することができるし、またそれぞれを単独で又は2種以上を併用してもよい。反応補助溶媒の配合量としては、フェノール類100質量部に対して200質量部以下であり、好ましくは20～100質量部である。配合量が200質量部を超えると反応速度及び容積効率の点から生産性が低下する可能性がある。

#### 【0021】

本発明の製造方法においては、相分離効果の観点から、反応を始める前にあらかじめ系内の水分量を50質量%以下、好ましくは15質量%以下にしておくことが好ましい。

#### 【0022】

反応場は常圧もしくは加圧下のどちらでも良いが、加圧下、好ましくは0. 0



3～1.50 MPa の加圧下においては、反応速度を上げることができ、また、反応補助溶媒としてメタノール等の低沸点溶媒を用いることができ、好ましい。

#### 【0023】

反応温度としては、反応効率及び相分離効果の観点から、一般に90℃以上の温度が採用されるが、好ましくは反応速度の観点から100～180℃の範囲の温度である。反応時間としては、反応温度、リン酸類及び反応補助溶媒の配合量、反応系の含水量などにより異なるため一概に限定はできないが、一般的には1～24時間程度である。また、この反応は相分離反応を利用した方法を採用しているため、攪拌混合による両相の微細化は反応温度と同様に反応効率を高める上で重要であり、これによりフェノール類の樹脂への転化が促進される。

#### 【0024】

なお、反応終了後は例えば、非水溶性有機溶媒（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）を添加混合してフェノール類とアルデヒド類との縮合物を溶解した後、静置して2層に分離させる。次に、分液して得られた下層からリン酸類と反応補助溶媒を回収し、上層は湯や水で水洗してリン酸類を除去した後、減圧蒸留により非水溶性有機溶媒を回収してフェノールノボラック樹脂を得ることができる。

#### 【0025】

本発明の製造方法によって得られるフェノールノボラック樹脂は、反応終了時点でフェノール類モノマー成分の含有量がほとんどなく、ゲル濾過クロマトグラフ（以下、「GPC」という）の面積法でフェノール類モノマー成分の含有量が1%以下、好ましくは検出限界以下（N. D.）、さらに、フェノール類ダイマー成分の含有量が20%以下である。

#### 【0026】

##### [作用]

本発明方法によって、従来製法より高収率でノボラック樹脂が得られる理由は、必ずしも明確ではないが次のように推察される。

#### 【0027】

相A（主にフェノール類）と相B（主にリン酸類及びアルデヒド類）との相分

離反応において、相Aから相Bに移動した低分子量成分は、多量のリン酸類の触媒作用のもとアルデヒド類と速やかに反応するとともに、相B中に溶解できない程度に成長した縮合物は、アルデヒド類やリン酸類が少ない相Aに移動する。このため、フェノール類モノマーは低減される。また、この時、反応補助溶媒を併用することにより、相B中の反応補助溶媒の溶解作用により、相Aから相Bへの低分子量成分の移動がスムーズに行われ、フェノール類モノマーの低減が促進される。これらの結果、縮合終了時の未反応モノマーがなく、ノボラック樹脂を高収率で得ることができるものと推察される。

#### 【0028】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定される物ではない。なお、実施例に記載の「部」及び「%」は、すべて「質量部」及び「質量%」を示す。

#### 【0029】

また得られたノボラック樹脂及び採取した縮合物の特性（縮合物については分子量分布のみ）については下記の試験法により測定した。なお、得られたノボラック樹脂の収率はフェノール類の仕込み量（質量基準）に対する百分率で表示した。

#### 【0030】

(1) 重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ )、分散度 ( $M_w/M_n$ )

東ソー株式会社製GPC（ゲル濾過クロマトグラフSC-8020、カラム（TSK gel）：G2000H<sub>XL</sub>+G4000H<sub>XL</sub>、検出器UV-8011（ $\lambda$ ：254nm）、キャリアー：テトラヒドロフラン1ml/min、カラム温度：38℃）の測定により標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) を求めて分散度 ( $M_w/M_n$ ) を算出し、数値の小さく1.00に近いことは分子量分布が狭い樹脂であると評価した。

#### 【0031】

(2) 分子量分布

GPC測定で得られた分子量分布の全面積に対するフェノール類モノマー、フェノール類ダイマー、高分子量成分（フェノール類トリマー以上）の面積を百分率で表示する面積法によって算出しそれぞれの成分含有量とした。

#### 【0032】

##### (3) 軟化点 (°C)

JIS-K6910に記載された環球法に準拠し、株式会社メイテック製環球式自動軟化点測定装置ASP-MGK2を使用して測定した。

#### 【0033】

##### (4) コーンプレート溶融粘度 (Pa・s/180°C)

コーンプレート溶融粘度計（東亜工業株式会社製CONE PLATE VISCOMETER MODEL CV-1）により測定した。

#### 【0034】

##### <実施例1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、パラ-tert-ブチルフェノール (P) を75.1部、92%パラホルムアルデヒド (F) を13.1部 (F/P=0.80)、89%リン酸を45.1部 (53.4%/P)、1,4-ジオキササン37.6部 (50%/P) を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態 (2相混合物) のもとで、98~102°Cまで昇温し、98~102°Cの温度で48時間縮合反応を行ってから反応を停止し、生成した縮合物から少量の試料を採取した。

#### 【0035】

次いで、攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを追加して縮合物を溶解した後、攪拌混合を停止して内容物を分液フラスコ内に移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液層 (上層) とリン酸水溶液層 (下層) に分離させた。次いで、リン酸水溶液層を除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗してリン酸を除いた後、再び内容物を反応容器内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトンを完全に除去してノボラック樹脂78.8部 (105%/P) を得た。

#### 【0036】

得られたノボラック樹脂及び縮合物については、冒頭記載の試験法により、特

性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

#### 【0037】

##### <実施例 2>

温度計、攪拌装置を備えた耐圧反応容器内に、パラ-tert-ブチルフェノール (P) を 100.0 部、92%パラホルムアルデヒド (F) を 17.4 部 ( $F/P=0.80$ )、89%リン酸を 60.0 部 ( $53.4\%/P$ )、1,4-ジオキサン 50.0 部 ( $50\%/P$ ) を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態 (2 相混合物) のもとで、130℃まで昇温し、そのまま同温度で 10 時間縮合反応を行った。また、その時の内部圧力 (ゲージ圧) は 0.12 MPa であった。その後、縮合反応を停止し、生成した縮合物から少量の試料を採取した。

#### 【0038】

次いで、実施例 1 と同様にしてノボラック樹脂 105 部 ( $105\%/P$ ) を得、特性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

#### 【0039】

##### <実施例 3～9、比較例 2, 3>

反応条件を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして縮合物及びノボラック樹脂を得、同様の測定を行った。これらの結果を表 1 に示す。また、実施例 5 のノボラック樹脂の縮合終了時の GPC チャートを図 1 に示す。

#### 【0040】

##### <比較例 1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、パラ-tert-ブチルフェノール (P) を 60.2 部、37%ホルマリンを 26.0 部 ( $F/P=0.80$ ) を仕込んだ後、80℃まで昇温しパラ-tert-ブチルフェノールを溶解させた後、蔞酸 0.3 部 ( $0.5\%/P$ ) を投入した。その後、徐々に 100℃まで昇温して 98～100℃の温度で 42 時間縮合反応を行なって縮合物を少量採取した。次いで、減圧濃縮してノボラック樹脂 51.2 部 ( $85\%/P$ ) を得た。

#### 【0041】

得られたノボラック樹脂及び縮合物については、冒頭記載の試験法により、特性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。また、縮合終了時の GPC チャートを図 2 に示す。

【0042】

【表1】

実施例													比較例		
反応条件															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3			
原料	パラ-tert-ブチルフェノール	75.1	100	100	100	100	100	100	—	60.2	100	100			
	パラフェニルフェノール	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—			
	37%ホルマリン	—	—	—	—	—	—	—	—	26	—	—			
	92%パラホルム	13.1	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	19.6	15.3	—	17.4	13.0			
	配合比 (F/P)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.6			
	89%リン酸水溶液	45.1	60	60	60	60	60	60	60	60	—	5			
	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60				
	媒酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—			
	使用量 (g/P)	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	0.5	4.5			
	1,4-ジオキサン (g/P)	50	50	—	—	—	—	—	—	50	—	—			
メタノール (g/P)	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—				
n-プロパノール (g/P)	—	—	—	50	—	—	—	50	—	—	50				
n-ブタノール (g/P)	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—				
メチルセルソルブ (g/P)	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—				
エチレングリコール (g/P)	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—				
含水率 (%)	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.56	3.47	18.94	1.13				
反応時間 (時間)	48	10	10	10	10	10	10	10	10	42	10				
反応温度 (°C)	100	130	130	130	130	130	130	130	130	100	130				
反応系中の内圧 (ゲージ圧) (MPa)	0	0.12	0.42~0.70	0.11~0.20	0.10~0.13	0.03	0.12	0.20~0.23	0.15~0.20	0	0.23~0.35				
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12.35	5.17				
フェノール類モノマー (%)	18.95	18.85	9.85	10.59	11.56	15.37	16.06	2.17	13.31	21.12	12.16				
フェノール類ダイマー (%)	77.91	73.23	87.4	85.39	88.44	83.41	82.05	97.83	86.69	64.74	75.87				
高分子量成分 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
フェノール類モノマー (%)	19.46	19.79	9.41	10	11.74	15.22	16.26	2.15	13.43	17.81	10.27				
フェノール類ダイマー (%)	80.54	80.21	90.59	90	88.26	84.78	83.74	97.85	86.57	82.19	89.73				
高分子量成分 (%)	774	774	971	711	840	857	871	1114	845	833	736				
数平均分子量 (Mn)	987	973	1343	861	1062	1235	1148	1484	1367	1133	976				
重量平均分子量 (Mw)	1.27	1.26	1.38	1.21	1.26	1.44	1.32	1.33	1.62	1.36	1.33				
分散度 (Mw/Mn)	0.08	0.06	0.60	0.33	0.26	0.18	0.21	≥1.0	0.52	0.08	0.57				
溶解粘度 (Pa・s/180°C)	114	113	135	129	126	122	123	156	132	115	141				
軟化点 (°C)	105	105	105	106	107	105	105	104	106	85	96				
収率 (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
樹脂特性															

【0043】

表1の結果から、本発明において製造したノボラック樹脂は比較例1（従来例

）と比較すると収率を約 20% 上げることができた。例えば実施例 5 と比較例 1 とを比較すると、実施例 5 は同じ配合比（F/P）にもかかわらず収率を 22% 上げることができた。

#### 【0044】

また、実施例 1 と実施例 2 とを比較すると、加圧反応下で行うことにより、反応時間を大幅に短縮することができた。

#### 【0045】

##### 【発明の効果】

本発明は、以上の説明から明らかなように、リン酸類を用いる相分離反応を採用することにより、未反応モノマーを低減した、従来型樹脂と遜色ないパラ置換フェノールノボラック樹脂を高収率で製造することができるため、生産コストを低減できる。

#### 【0046】

更に、加圧下においては、従来型樹脂製造方法に比べ反応時間を半分以下に短縮できるため、生産効率の向上を図ることができる。また、反応補助溶媒として、メタノール等の低沸点溶媒を使うことができる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

実施例 5 のノボラック樹脂の縮合終了時の GPC チャートである。

#### 【図 2】

比較例 1 のノボラック樹脂の縮合終了時の GPC チャートである。

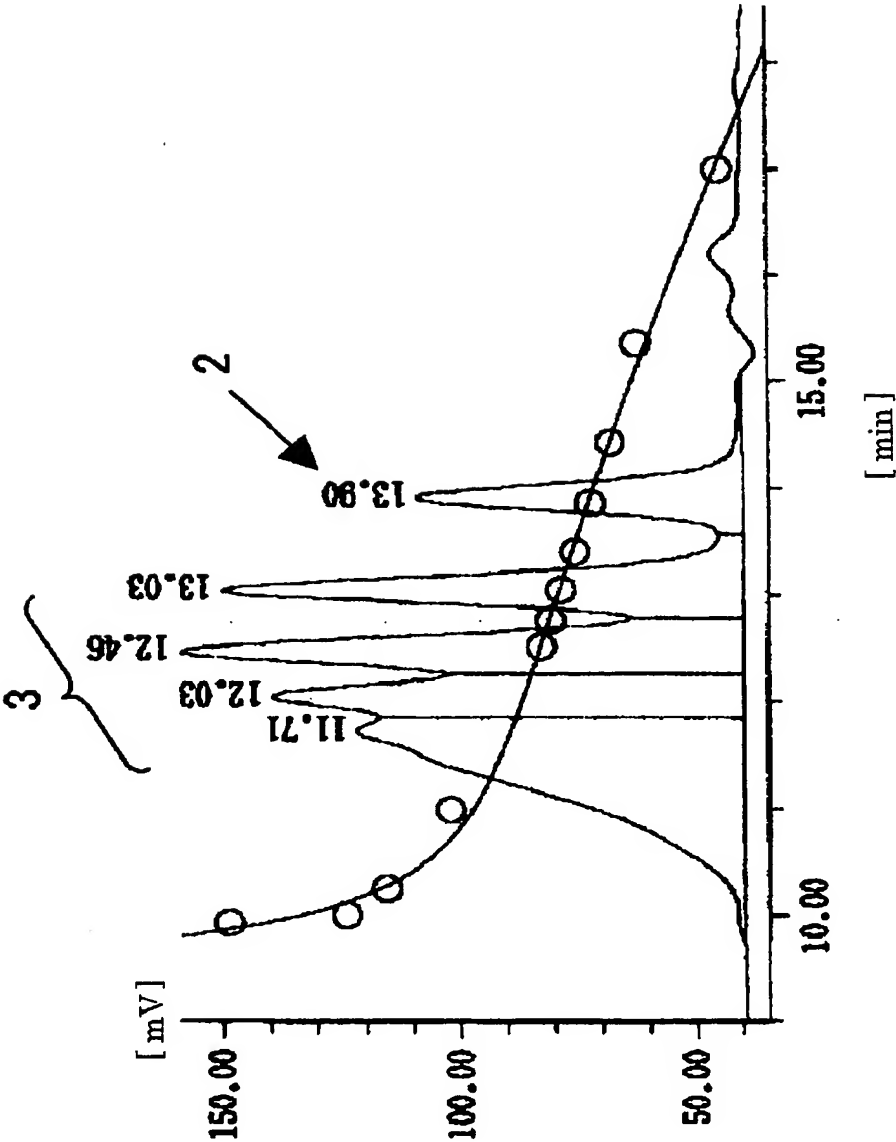
##### 【符号の説明】

- 1 フェノール類モノマー
- 2 フェノール類ダイマー
- 3 高分子量成分（フェノール類トリマー以上）

【書類名】

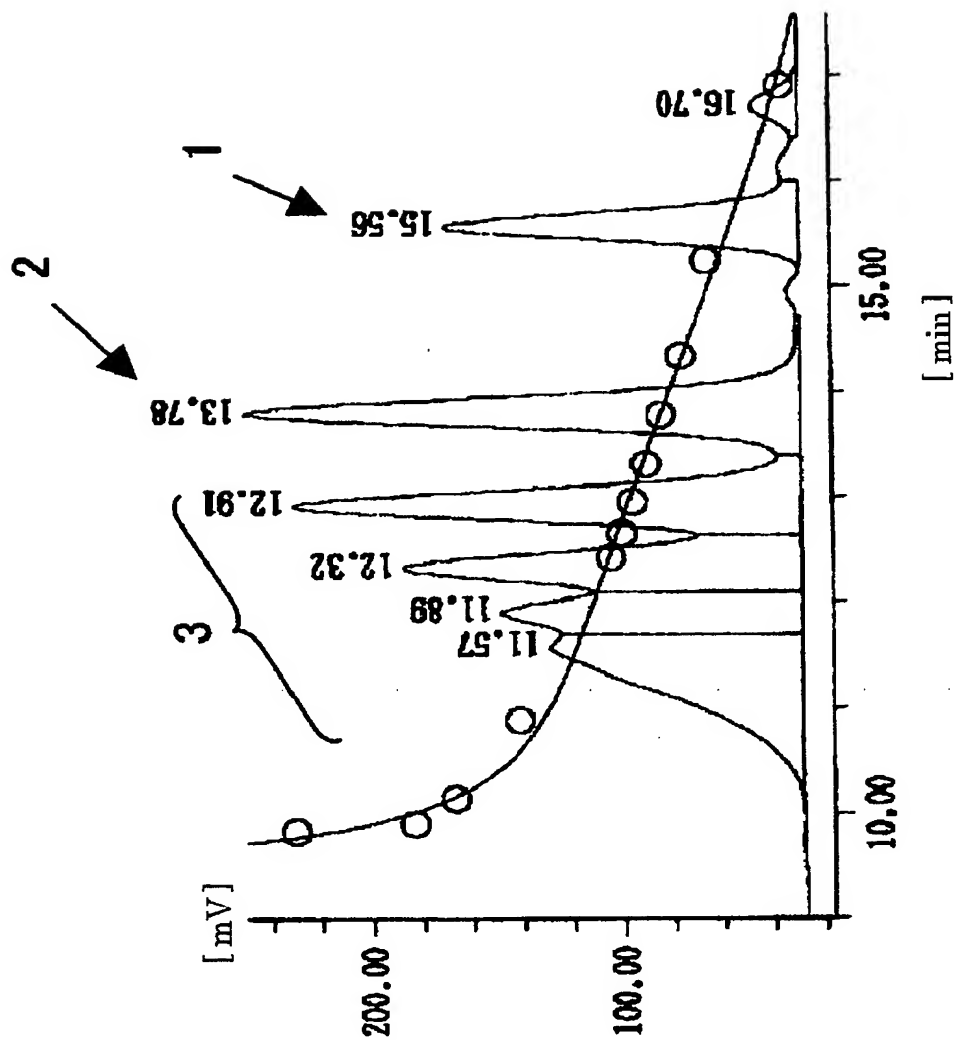
図面

【図 1】





【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 未反応モノマーによる環境汚染及び樹脂硬化物の架橋密度の低下などのおそれがない、パラ置換フェノールノボラック樹脂を高収率に製造する方法を提供する。

【解決手段】 パラ位に炭素数3～18の炭化水素基を有するパラ置換フェノール類と、パラ置換フェノール類1モルに対して0.61モル以上のアルデヒド類とを、パラ置換フェノール類100質量部に対し5質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性含酸素有機溶媒との存在下で不均一系反応させる工程を有するフェノールノボラック樹脂の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-196946

出願人履歴情報

識別番号

[000117102]

1. 変更年月日

1990年 8月21日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮崎県延岡市中の瀬町2丁目5955番地

氏 名

旭有機材工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**